

⑤

Int. Cl. 2:

B 01 J 8/02

⑱

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

B 01 J 1/00

C 07 B 3/00

C 07 D 307/89

C 07 D 307/60

C 07 C 57/04

C 07 C 51/32

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 30 765 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 30 765

⑫

Aktenzeichen:

P 28 30 765.5

⑬

Anmeldetag:

13. 7. 78

⑭

Offenlegungstag:

31. 1. 80

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation mit
entsprechendem Reaktor

⑦①

Anmelder:

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan)

⑦④

Vertreter:

Frühbuss, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 4300 Essen

⑦②

Erfinder:

Takada, Masahiro; Uhara, Hiroyuki; Tatsuno; Sato, Takahisa, Himeji;
Hyogo (Japan)

DE 28 30 765 A 1

PATENTANSPRÜCHE:

1. Ein Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel und Röhrensystem, bei dem ein Bündel aus zahlreichen, mit mindestens einer Art Oxidationskatalysator gefüllten Röhren in einen Mantel angeordnet ist und durch die Öffnungen in mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt wird, durch welche das Innere des Mantels in wenigstens zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt wird, und zwar dergestalt, daß die einzelne, durch die perforierte Abschirmplatte hindurchgeführte Röhre nicht direkt mit der Abschirmplatte in Berührung kommt, sondern ein Abstand zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung von 0,2 bis 5 mm liegt, durch den das Einsatzgas den Reaktorröhren zugeführt wird, und wobei die exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation unter Steuerung der Temperaturen des Wärmeableitungsmediums in jeder der beiden Zonen abläuft, so daß der Temperaturunterschied zwischen beiden Zonen zwischen 0 und 100° C gehalten werden kann.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei jede der Aufgabezonen des Wärmeableitungsmediums mit einer Umlaufeinrichtung für das Wärmeableitungsmedium ausgestattet ist.
3. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine perforierte Abschirmplatte vorgesehen ist und das Innere des Mantels in zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt wird.
4. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Abstand zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte 0,3 - 1 mm beträgt.
5. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in jeder der beiden durch die Abschirmplatte voneinander getrennten Zonen zwischen 0 und 80° C beträgt.

6. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei ringförmige Rippen nahe an der Abschirmplatte an die Röhren befestigt sind und der Außendurchmesser dieser Rippen so groß ist, daß er den Spalt zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte überdeckt.
7. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen gerade ausgebildet sind.
8. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen nur auf einer Seite der Abschirmplatte vorgesehen sind.
9. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen abwechselnd auf beiden Seiten der Abschirmplatte angeordnet sind.
10. Ein Verfahren nach Anspruch 6, wobei die ringförmigen Rippen so angeordnet sind, daß sie den Spalt zwischen Röhre und Abschirmplatte schräg nach außen gerichtet überdecken.
11. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine einzige Art Oxidationskatalysator in die Reaktionsröhren gefüllt wird.
12. Ein Verfahren nach Anspruch 1, wobei zwei Arten Oxidationskatalysatoren in die Reaktionsröhren gefüllt werden.
13. Ein Verfahren nach Anspruch 12, wobei zwei Arten Oxidationskatalysatoren in die Reaktionsröhren gefüllt werden und jeder Katalysator einer der durch die Abschirmplatte voneinander getrennten Zonen entspricht.
14. Ein Festbett-Wärmeaustauschreaktor mit Mantel und Röhrensystem zum Einsatz in der exothermen, katalytischen Dampfphasenoxidation, worin ein Bündel aus zahlreichen Röhren, die mit mindestens einer Art Oxidationskatalysatoren gefüllt sind, in einem Mantel untergebracht ist, und wobei diese Röhren durch die Öffnungen in mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt

werden, die der Unterteilung des Mantelinneren in mindestens 2 Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium dient, und zwar so, daß jede der durch die perforierte Abschirmplatte hindurchgeführte Röhre nicht direkt mit der Abschirmplatte in Berührung kommt, sondern zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung ein Abstand von 0,2 - 5 mm vorhanden ist.

15. Ein Reaktor nach Anspruch 14, worin jede der Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium mit einer Umlaufeinrichtung für das Wärmeableitungsmedium ausgestattet ist.

16. Ein Reaktor nach Anspruch 15, worin eine perforierte Abschirmplatte vorgesehen und das Innere des Mantels in zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium unterteilt ist.

17. Ein Reaktor nach Anspruch 15, wobei der Spalt zwischen Außenfläche der Röhren und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte zwischen 0,3 und 1 mm beträgt.

18. Ein Reaktor nach Anspruch 15, wobei ringförmige Rippen nahe an der Abschirmplatte an die Röhren befestigt sind und der Außendurchmesser der Rippen so bemessen ist, daß er den Spalt zwischen Außenfläche der Röhre und Innenkante der Öffnung in der perforierten Abschirmplatte überdecken kann.

19. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen gerade geformt sind.

20. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen nur auf einer Seite der Abschirmplatte angeordnet sind.

21. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen abwechselnd auf beiden Seiten der Abschirmplatte angeordnet sind.

22. Ein Reaktor nach Anspruch 18, wobei die ringförmigen Rippen so angeordnet sind, daß sie den Spalt zwischen Röhre und Abschirmplatte schräg abwärts gerichtet überdecken.

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation sowie auf einen entsprechenden Reaktor. Es handelt sich insbesondere um ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem. Die Erfindung bezieht sich im einzelnen auf einen Wärmeaustauschreaktor mit Röhrensystem, der einen in ihn eingesetzten Katalysator bei optimalen Reaktionsbedingungen halten und ^{die} Erzeugung von Heißpunkten (anomale örtliche Überhitzung in den Katalysatorschichten) bei der exothermen, katalytischen Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen einschränken kann; die Erfindung betrifft außerdem die Verfahrensart in Verbindung mit diesem Reaktor.

Katalytische Dampfphasenoxidationen verlaufen im allgemeinen stark exotherm. Daher ist es sehr wichtig, die Reaktionstemperatur in einem gewissen Bereich zu steuern und die Bildung von Heißpunkten in den Reaktionszonen herabzusetzen, was den Fachleuten große Mühe macht. Es ist nicht möglich, eine zufriedenstellende Steuerung der katalytischen Reaktionstemperatur an den Katalysatoren einzig und allein durch den gleichmäßigen Umlauf des Wärmeableitungsmediums in einem Reaktor zu erzielen; Heißpunkte treten daher häufig auf und führen an bestimmten Stellen des Reaktors zu einer übermäßigen Oxidation, vor allem dann, wenn die Oxidationsreaktion in Stufen erfolgen muß, um die Ausgangsmaterialien in die Endprodukte umzuwandeln, wie etwa bei der Oxidation von Naphtalin oder O-Xylol in Phtalsäureanhydrid, bei der Oxidation von Benzol, Butilen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid, bei der Oxydation von Propylen in Acrolein oder Acrylsäure, bei der Oxidation von Aethylen in Aethylenoxid, bei der Ammoxidation von Propylen in Acrylnitril, bei der Ammoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonitril, Phtalonitril und ähnliches. Als Folge verstärkt sich die unerwünschte Verbrennungsreaktion, während die Ausbeute an erwünschten Produkten abnimmt. Außerdem nimmt aufgrund der Tatsache, daß die Katalysatoren durch das Vorhandensein von Heißpunkten stets örtlich hohen Temperaturen ausgesetzt sind, ihr Lebensdauer in dem betreffenden Abschnitt ab, was Nachteile mit sich bringt.

Verschiedene Gegenmaßnahmen wurden zur Überwindung der genannten Nachteile bei der Dampfphasenoxidation ergriffen. Eine der bekanntesten Methoden besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der katalysatorgefüllten Röhre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Diese Methode hat jedoch Mängel, weil die Anzahl katalysatorgefüllter Röhren höher wird und die Fertigungskosten des Reaktors steigen. Außerdem dauert das Füllen und Entleeren des Katalysators lange.

Nach anderen, bisher vorgeschlagenen, besseren Methoden, wird die Katalysatorschicht durch eine träge Substanz verdünnt, oder - wie im veröffentlichten und ungeprüften japanischen Patentantrag Nr. 85485/1973 offengelegt - die Bildung von Heißpunkten durch einen geschlossenen Hohlraum enthaltenden zylindrischen Körper verringert, der in die Mitte in den Querschnitt einer katalysatorgefüllten Röhre eingeführt wird, und zwar ganz oder teilweise in Axialrichtung der Röhre, wodurch ein Raum entsteht, wo sich kein Katalysator befindet und kein Reaktionsgemisch durchgelassen wird. Diese Methode ist jedoch insofern unzulänglich, als die Kosten zwangsläufig um den Preis des im wesentlichen trägen Materials steigen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Rückgewinnung brauchbarer Metallbestandteile aus dem Katalysator, nachdem er verbraucht ist und aus dem Reaktor entfernt wird, sehr mühsam ist und den Wirkungsgrad der Rückgewinnung schmälert.

Nach einem weiteren, wirksamen Verfahren wird der Temperaturanstieg der Heißpunkte unterdrückt, indem man die Aktivität des Katalysators vom Eintritt bis zum Austritt aus der Reaktionsröhre allmählich steigert. Dieses Verfahren erfordert jedoch mindestens zwei Katalysatorarten unterschiedlicher Aktivität, und es können keine optimalen Reaktionstemperaturen für die jeweiligen, den einzelnen Schichten aufgegebenen Katalysatoren gewählt werden. Wenn diese Katalysatoren unterschiedliche Grade der Altersveränderung in ihrer katalytischen Aktivität aufweisen, wird die Steuerung und das Beibehalten der optimalen Reaktionstemperaturen weiterhin erschwert und führt zwangsläufig zu einer

geringeren Gesamtausbeute dieser angestrebten Produkte.

Ein weiteres, wirksames Verfahren wird in der Offenlegung des US-Patents Nr. 3 147 084 und in der deutschen Veröffentlichung der Patentoffenlegung Nr. 2 513 405 vorgestellt, wonach der Mantel eines Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem vollständig durch eine Abschirmplatte in zwei Aufgabebzonen für Wärmeableitungsmedium unterteilt ist und die Reaktion abläuft, während das Wärmeableitungsmedium mit unterschiedlichen Temperaturen in jeder der beiden Zonen umläuft. Bei diesem Verfahren ist es jedoch sehr schwierig, bis zu mehreren Tausend Reaktionsröhren durch eine perforierte Platte zu führen, wie sie als Abschirmplatte im Reaktor verwendet wird; außerdem tritt an denjenigen Abschnitten zwischen der perforierten Platte und den Reaktionsröhren, die von der Wärmeausdehnung der Röhren betroffen werden, infolge des Pulsierens des Wärmeableitungsmediums Abrieb auf, der zu Korrosion und Zerstörung führt, wenn die Reaktionsröhren und die perforierte Platte nicht aneinandergeschweißt sind oder der Durchmesser der Reaktionsröhren nicht erweitert wurde. Mit der genannten Fertigung sind jedoch mühsame Arbeiten verbunden, etwa genaue Perforierung, Schweißung und Durchmessererweiterung an mehreren tausend Abschnitten.

Daher ist es das Ziel dieser Erfindung, ein besseres Verfahren der katalytischen Dampfphasenoxidation und einen entsprechenden Reaktor bereitzustellen.

Weiteres Ziel dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur katalytischen Dampfphasenoxidation, wobei ein Katalysator in optimalen Reaktionsbedingungen gehalten wird sowie eines entsprechenden Apparats.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Wärmeaustauschreaktors mit Röhrensystem, der in der Lage ist, die Bildung von Heißpunkten zu senken, sowie eines Verfahrens zum Einsatz dieses Reaktors.

Diese Ziele der Erfindung lassen sich durch in Verfahren der katalytischen Dampfphasenoxidation erreichen, zu dem folgendes gehört: Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel und Röhren, bei dem ein Bündel aus zahlreichen Röhren mit mindestens einer Art Oxidationskatalysator gefüllt und in einem Mantel angeordnet wird und diese Röhren durch die Öffnungen mindestens einer perforierten Abschirmplatte geführt werden, um den Mantel in mindestens zwei Aufgabezonen für Wärmeableitungsmedium zu unterteilen, und zwar so, daß jede der durch die perforiert Abschirmplatte geführte Röhre nicht in direkte Berührung mit der Abschirmplatte kommt; vielmehr liegt zwischen der Außenfläche der Röhren und der Innenkante der Öffnungen ein Abstand von 0,2 bis 5 mm, durch den das Einsatzgas den Reaktorröhren zugeführt wird und die exotherme katalytische Dampfphasenoxidation abläuft, wobei die Temperaturen des Wärmeableitungsmediums in beiden Zonen, die voneinander durch die Abschirmplatte getrennt sind, so gesteuert werden, daß der Temperaturunterschied zwischen den Zonen in einem Bereich von 0 - 100° C gehalten wird.

Zur Erzielung einer hohen Ausbeute wurde in der Vergangenheit ein verbesserter Reaktor für unterschiedliche Reaktionstemperaturen entsprechend den Reaktionsstufen vorgestellt (veröffentlichter, ungeprüfter japanischer Patentantrag Nr. 80473/1973). Allerdings geschieht die Temperaturkontrolle nach der Beschreibung im Patentantrag 80473/1973 dergestalt, daß die Reaktion langsam durch die Anordnung eines Steuerelements im Umlaufsystem des Wärmeableitungsmediums abläuft; es ist somit schwierig, fast abgeschirmte Reaktionstemperatur/^{zonen} zu schaffen, wie es bei vorliegender Erfindung der Fall ist. Beim vorgenannten Verfahren wird vielmehr die Schaffung von Reaktionszonen vorgeschlagen, in denen die Wärmeableitungsmedien vollständig voneinander getrennt sind, um auf diese Weise gegeneinander abgeschirmte Reaktionstemperaturzonen zu schaffen. Es dürfte somit klar sein, daß sich die vorliegende Erfindung auf einen einfachen und wirtschaftlichen Reaktor neuartiger Beschaffenheit bezieht und nicht auf einen herkömmlichen Reaktor.

Der im Rahmen des Verfahrens nach dieser Erfindung spezifizierte Reaktor hat den Vorzug, daß seine Bauart einfach ist, was die Fertigung vereinfacht und die Fertigungskosten senkt. Außerdem besteht ein im weiteren beschriebenes Merkmal darin, daß keine wesentliche Wärmeverformung auftritt. Der Einsatz dieses Reaktors zur katalytischen Dampfphasenoxidation ermöglicht die Steuerung der Temperatur des Wärmeableitungsmediums im Bereich der Katalysatorschicht, wo die Wärmeentwicklung am stärksten ist, auf ein niedrigeres Niveau als die Temperatur des Wärmeableitungsmediums in anderen Bereichen, wodurch die Wärmeabgabe an den Heißpunkten verringert wird. Hierdurch kann die Umwandlungsleistung des in der nachfolgenden Zone zu oxidierenden Einsatzgases im wesentlichen auf 100 % gesteigert werden, was die optimale Ausnutzung des Katalysators erlaubt. Vor allem reduziert der Einsatz des Reaktors nach dieser Erfindung für die katalytische Dampfphasenoxidation mit in Sequenzen ablaufender Reaktion jede nutzlose Verbrennung, die durch Überoxidation an den Heißpunkten hervorgerufen wird, und garantiert somit eine höhere Ausbeute an erwünschten Produkten bei gleichzeitiger Steigerung der Konzentration des Ausgangsmaterials im Vergleich zur herkömmlichen katalytischen Dampfphasenreaktion. Die Reaktion, bei der es für jede Reaktionsstufe verschiedene Katalysatoren und Reaktionstemperaturen gibt und bei der folglich bisher zwei oder mehr Reaktoren erforderlich waren, kann durch das Verfahren nach dieser Erfindung in einem einzigen Reaktor durchgeführt werden. Die Erfindung hat außerdem den Vorzug, daß die Lebensdauer des Katalysators in ersteunlichem Maße verlängert wird.

Die Erfindung ist am ehesten in Verbindung mit den beigegeführten Zeichnungen verständlich. Darauf ist:

Abb. 1 der Längsschnitt durch einen Reaktor zur Durchführung der Reaktion nach der Erfindung;

Abb. 2 der Querschnitt eines Details entlang der Gerade II-II von Abb. 1;

Abb. 3 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung;

Abb. 4 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer dritten Ausführungsform der Erfindung; und

Abb. 5 der Querschnitt eines Teils des Montageabschnitts der Abschirmplatte in einer vierten Ausführungsform der Erfindung.

Abb. 1 zeigt das Beispiel eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors (1) mit Mantel und Röhren, dessen Mantel (2) in seinem Innern zahlreiche (z.B. mehrere 100 bis mehrere 1000 oder mehr) Reaktionsröhren enthält, deren Durchmesser etwa 5 - 50 mm beträgt und die parallel zur Achse des Mantels (2) montiert sind. Jede Reaktionsröhre (3) ist mit ihrem oberen und unteren Ende jeweils an eine Öffnung in den Röhrenplatten (4) bzw. (5) montiert und hieran mit Hilfe der Durchmesserausdehnung und Schweißung befestigt. Am unteren Abschnitt der Reaktionsröhren sind ein Maschendrahtsieb (6) zum Schutz vor dem Herabfallen des Katalysators sowie eine perforierte Platte (7) durch Schweißen oder ähnliches an den Mantel (2) befestigt. Der Mantel (2) ist oben und unten mit einer oberen Kappe (8) bzw. unteren Kappe (9) versehen, die durch Schweißen oder ähnliches befestigt sind. Das Innere des Mantels (2) ist in mindestens zwei Zonen (A und B) für das Wärmeableitungsmedium unterteilt, und zwar durch die Montage mindestens einer perforierten Platte (10) in der gewünschten Position; durch die Öffnungen (11) der Platte werden die Reaktionsröhren (3) hindurchgeführt. Wie auf Abb. 1 und 2 gezeigt wird, berührt die perforierte Abschirmplatte (10) die durch sie hindurchführenden Reaktionsröhren (3) nicht direkt. Die Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und die Innenkante der Öffnungen (11) haben einen Abstand von 0,2 bis 5 mm voneinander. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig. Werden die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) nämlich geschlossen oder

ohne dazwischenliegende Lücke angeordnet, kommen die Reaktionsröhren (3) und die Abschirmplatte (10) in einen unerwünschten Kontakt miteinander, so daß es zu Abrieberscheinungen kommt, hervorgerufen durch die Wärmeverformung der Reaktionsröhren (3) oder der Abschirmplatte (10) infolge des Temperaturunterschieds zwischen den Zonen A und B oder aber durch häufige Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor. Außerdem ist die Herstellung des Reaktors mühsam und teuer. Auf der anderen Seite aber erschweren zu breite Lücken die Temperatursteuerung, da die Menge des sich zwischen den Zonen A und B bewegendes Wärmeableitungsmediums zunimmt. Nach unseren Erfahrungen ist ein Abstand zwischen der Außenfläche der Reaktionsröhre (3) und der Innenkante der Öffnungen (11) in Abschirmplatte (10) zwischen 0,2 und 5 mm erforderlich, bevorzugt jedoch 0,3 - 1 mm, wodurch eine zufriedenstellende Temperatursteuerung ohne nennenswerte Übergänge des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B möglich ist.

Das Wärmeableitungsmedium für den Wärmeaustausch wird an die Außenseite (12) des Reaktionsröhrenbündels (Mantelseite) im Reaktor (1) herangeführt, um die Reaktionstemperatur in den Reaktionsröhren konstant zu halten; das Medium für den Wärmeaustausch wird über eine Spiralpumpe oder Axialstropmpumpe (13 und 14) von den Eintrittsöffnungen (15 und 16) sowie durch die ringförmigen Zuleitungen (17 und 18) in die Zone A bzw. B eingeführt. Danach wird es durch die Ringleitungen (19 und 20) sowie über die Austrittsöffnungen (21 bzw. 22) entleert und den Wärmeaustauschern (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) zur Kühlung (oder Erwärmung) zugeführt und danach wieder im Umlauf gebracht.

Das Umlaufverfahren des Wärmeableitungsmediums ist in keiner Weise auf die vorgenannte Art beschränkt. Falls der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B sehr groß ist, kann die Beibehaltung und Steuerung der Reaktionstemperatur erleichtert werden, indem man die seitlichen Strömungsrichtungen des Wärmeableitungsmediums an der Abschirmplatte (10) einander angleicht,

und zwar durch Einleitung des Wärmeableitungsmediums durch Austritt (22) in die Zone B, wogegen das Wärmeableitungsmedium von Eintritt (15) in die Zone A geleitet wird. Es ist auch möglich, einen Strömungssteuermechanismus in jedem der Umlaufsysteme vorzusehen und somit die Temperatursteuerung in jeder Temperaturzone zu erleichtern; dabei kann eine der Kühleinrichtungen (oder Erwärmungseinrichtungen) (25 und 26) eingespart werden, wenn vorher bekannt ist, ob der Ablauf in den Zonen A bzw. B exotherm (oder endotherm) ist, wenn die sich zwischen den Zonen A und B bewegend Menge Wärmeableitungsmedium sowie die Umlaufmenge Wärmeableitungsmedium durch die Umlaufsysteme der Pumpen (13 und 14) vorher bekannt sind.

Man kann mehr als eine Abschirmplatte (10) einsetzen, falls eine strengere Temperaturkontrolle für die Zonen A und B erforderlich ist. Hat der Reaktor einen großen Durchmesser und somit viel Reaktionsröhren, wird empfohlen, die Strömungsrichtung des Wärmeableitungsmediums durch Prallplatten (27) zu ändern und damit den Wirkungsgrad des Wärmeaustauschs zu steigern.

Es wird mindestens eine Katalysatorenart in Granulatform - etwa als Kügelchen, Pellets oder unregelmäßig - in die Reaktionsröhre (3) gegeben und das Einsatzgas dem Reaktor (1) durch die Leitung (28) zugeführt; das Gas kommt mit dem Katalysator in der Reaktionsröhre (3) in Berührung und veranlaßt die Oxidationsreaktion. Zwischen der Reaktionswärme, die sich während der Reaktion gebildet hat, und dem Wärmeableitungsmedium findet ein Austausch statt, wodurch die Katalysatorschicht auf einer vorher-bestimmten Temperatur gehalten wird. Das Reaktionsgemisch mit den gewünschten Produkten wird durch die Leitung (29) dem Sammler, der Rückgewinnung und den Reinigungsstufen zugeführt. Bei den vorgenannten Reaktionsstufen kann das Ausgangsmaterial von der anderen Seite durch Leitung (29) aufgegeben, durch die Reaktionsröhre (3) und anschließend durch die Leitung (28) abgegeben werden.

Abbildung 3 zeigt eine weitere Ausführungsart der Erfindung, und zwar als Senkrechtschnitt durch einen Teil der Abschirmplatte

(30), wobei durch die an die Reaktionsröhren (33) befestigten ringförmigen Rippen (34) kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet. Sie ist so konstruiert, daß das Wärmeableitungsmedium übertreten kann, indem man den Abstand zwischen der Außenwand der Reaktionsröhre (33) und der Innenkante der Öffnungen (31) in der Abschirmplatte (30) auf 0,2 - 5 mm hält. Das Vorhandensein dieses Abstands ist wichtig, und falls Reaktionsröhre (33) und Abschirmplatte (30) zu stark gegeneinander abgeschlossen oder aneinander befestigt sind, geraten beide Teile in einen unerwünschten Kontakt miteinander, und es tritt Abrieb auf, wenn der Temperaturunterschied zwischen den Zonen A und B groß ist oder häufig eine Erwärmung oder Abkühlung im Reaktor stattfindet. Außerdem ist die Herstellung des Reaktors mühsam. Auf der anderen Seite ist es unnötig und nachteilig, einen übermäßig breiten Spalt vorzusehen. Da der Abstand zwischen zwei benachbarten Reaktionsröhren im gewöhnlichen Röhrensystemreaktor auf 6 - 30 mm festgesetzt ist, wird der Abstand zwischen Abschirmplatte und Reaktionsröhre dadurch zwangsläufig eingeschränkt.

Die Rippe ist dergestalt an die Reaktionsröhre befestigt, daß sie den genannten Abstand überdeckt, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Der Abstand zwischen Rippe und Abschirmplatte ist auf 0,2 bis 5 mm festgesetzt, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wodurch kein nennenswerter Übergang des Wärmeableitungsmediums zwischen den Zonen A und B stattfindet und die Temperatur für jede der beiden Reaktionstemperaturzonen zufriedenstellend gesteuert werden kann.

Die Rippe kann parallel zur Abschirmplatte oder aber so an die Reaktionsröhre (43) befestigt werden, daß das obere Ende der Rippe (44) nach Abb. 4 näher an der Abschirmplatte liegt. Die Rippe (44) kann entweder über oder unter der Abschirmplatte (40) befestigt werden, oder die Rippen (54) können, wie in Abb. 5 gezeigt, so an die Reaktionsröhre (53) befestigt werden, daß sie alternativ über bzw. unter der Abschirmplatte (50) angeordnet sind. Der vorgenannte Abstand von 0,2 bis 5 mm, bevorzugt jedoch 0,3 bis 1 mm, wird bis zu einem gewissen Grad durch die Art des eingesetzten Wärmeableitungsmediums beeinflusst.

Wird ein stark viskoses Medium, z.B. Schmelzsalz (in der Hauptsache aus einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrit bestehend) verwendet, ist die Reaktionstemperatur hoch, und die Menge an durch den Spalt übertretenden Wärmeableitungsmediums kann gering sein, auch wenn der Abstand recht breit ist. Bei der Verwendung anderer Wärmeableitungsmedien, etwa Phenyläther (z.B. "Dowtherm") und Polyphenyl (z.B. "Therm S"), wird dagegen empfohlen, den Abstand ein wenig enger zu wählen, und zwar auch für eine Reaktionstemperatur, die niedriger ist als bei Verwendung von Schmelzsalzen.

Nach dieser Erfindung können außer dem vorgenannten Medium auch heißes Öl, Naphtalin-Derivate (S.K. Öl), Quecksilber und ähnliches verwendet werden.

Obwohl das Verfahren nach dieser Erfindung auf jede exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation angewandt werden kann, eignet es sich dennoch vor allem für die katalytische Dampfphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, einschl. verschiedener Herstellungsverfahren wie: Oxidation von Naphtalin oder O-Xylon in Phtalsäureanhydrid, Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid, Oxidation von Propylen in Acrolein oder Acrylsäure oder Oxidation von Aethylen in Aethylenoxid, Ammoxidation von Propylen in Acrylnitril, Oxidation von Isobutylen in Methacrolein oder Methacrylsäure, Ammoxidation von Isobutylen in Methacrylnitril, Ammoxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol in aromatische Nitrile wie Benzonitril und Phtalonitril, Oxidation von Naphtalin in Naphtochinon und Oxidation von Anthrazen in Anthrachinon. Bei diesen Reaktionen werden die Kohlenwasserstoffe und der Molekularsauerstoff - falls erforderlich, neben einem Träggas - dem Reaktor zugeführt und in das gewünschte Produkt oxidiert.

Die katalytische Dampfphasenoxidation läßt sich somit außerordentlich leicht mit dem nach dieser Erfindung spezifizierten Reaktor durchführen. Wie bereits erwähnt, stellten wir aufgrund unserer

Erfahrungen fest, daß der nach dieser Erfindung definierte Reaktor sich nicht nur bestens zur Durchführung der Oxidation in Sequenzen eignet, sondern daß ein bis maximal 100°C betragender Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in jeder einzelnen Zone eingestellt werden kann. Der Temperaturunterschied zwischen dem Wärmeableitungsmedium in den einzelnen Zonen beträgt also zwischen $0 - 100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt aber $0 - 80^{\circ}\text{C}$. Was die Notwendigkeit des vorgenannten Temperaturunterschieds von 0°C anbelangt, so gibt es den Fall, daß zwei oder mehr nacheinander ablaufende Reaktionen, deren Reaktionswärme jeweils sehr unterschiedlich ist, sehr gut bei fast identischer Temperatur ablaufen können, indem man lediglich die Durchflußleistungen der Wärmeableitungsmedien in jeder einzelnen Zone des Reaktors nach dieser Erfindung steuert. Dies bedeutet ferner, daß zu Beginn der Reaktion - selbst dann, wenn mehrere 'zig Grad Celsius Temperaturunterschied erforderlich sind - die Aktivität des Katalysators sich im Laufe der Zeit allmählich verändert und der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen abnimmt, bis daß es schließlich manchmal zu einer Umkehrung kommt.

Bei der Erzeugung von Phtalsäureanhydrid aus O-Xylol oder Naphtalin zum Beispiel, wo zwei Reaktionstemperaturzonen A und B angewendet werden, wird eine Temperatur zwischen 300 und 400°C in der ersten Stufe und eine Temperatur zwischen 350 und 450°C in der nachfolgenden Stufe angewandt, so daß der Temperaturunterschied zwischen 30 und 60°C gehalten werden muß, sofern ein Katalysator der gleichen Zusammensetzung verwendet wird. Dieser Forderung kann leicht entsprochen werden. Bei der Oxidation von Benzol, Butylen oder Butadien in Maleinsäureanhydrid beträgt - bei zwei Reaktionstemperaturzonen A und B - die Temperatur der ersten Stufe $320 - 400^{\circ}\text{C}$ und diejenige der nachfolgenden Stufe $350 - 450^{\circ}\text{C}$; der Temperaturunterschied muß zwischen 20 und 50°C gehalten werden. Auch dieser Forderung kann ohne weiteres entsprochen werden.

Zufriedenstellende Ergebnisse lassen sich auch erzielen, wenn das Verfahren nach dieser Erfindung mit zwei oder mehr verschiedenartig zusammengesetzten Katalysatoren abläuft, da dann die Reaktion bei Reaktionstemperaturen ablaufen kann, die dem Verhalten der einzelnen Katalysatoren besser angepaßt sind.

Charakteristisch für diese Erfindung ist die Feststellung, daß das Verfahren nach der Erfindung auch für die katalytische Phasenoxidation geeignet ist, z.B. für eine voraufgehende Oxidation von Propylen in Acrolein und eine nachfolgende Oxidation von Acrolein in Acrylsäure, wobei die Reaktionstemperatur in jeder der Reaktionszonen um 50 bis 100° C auseinanderliegen kann.

Beispiel 1:

O-Xylol wurde katalytisch durch Luft in der Dampfphase in Phtalsäureanhydrid oxidiert, und zwar in einem vertikalen Röhrensystem reaktor nach Abb. 1, in dem 24 Stahlröhren von 4 m Länge, 25,0 mm lichtigem Durchmesser und 29,0 mm Außendurchmesser montiert sind; eine Abschirmplatte ist in halber Höhe des Reaktors montiert, und der Abstand zwischen den durch die Abschirmplatte geführten Reaktionsröhren und der Abschirmplatte wurde auf etwa 0,6 mm eingestellt. Der bei dieser Oxidationsreaktion verwendete Katalysator wurde in Übereinstimmung mit der Beschreibung des Beispiel 1 im US-Patent 3 926 846 hergestellt und hatte folgende Zusammensetzung: V_2O_5 : TiO_2 = 2,1 : 97,9 auf Gewichtsbasis bzw. auf der Basis des Gesamtgewichts von V_2O_5 und TiO_2 : 0,49 Gewichtsprozent P_2O_5 , 0,146 Gewichtsprozent K_2O und 0,25 Gewichtsprozent Nb_2O_5 . Die Porosität des Katalysators wurde durch ein Quecksilberporosimeter gemessen, und das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0,10 - 0,45 Micron betrug 86 % des gesamten Porenvolumens mit Durchmessern unter 10 Mikron.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator wurde mit 1.500 cm³ je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine 3 m dicke Katalysatorschicht ergab, wovon 1 m der Gesamtschicht sich in der Temperaturzone der ersten Stufe (A) und die restlichen 2 m sich

in der Temperaturzone der zweiten Stufe (B) befanden.

Während der ersten Reaktionsstufe wurde die Schmelzsalztemperatur an der Mantelseite des Reaktors auf 355° C in Temperaturzone A bzw. auf 375° C in Temperaturzone B gehalten; die Reaktion begann bei einer Konzentration von 20 (l) Luft/O-Xylol (g) und einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von 4.000 Stunden⁻¹. Die Reaktion wurde anschließend ein Jahr lang fortgesetzt, wobei die Temperatur in beiden Temperaturzonen A und B gesteuert wurde, so daß sich eine optimale Ausbeute an Phtalsäureanhydrid ergab. Die Ergebnisse werden in Tafel 1 gezeigt. Dort ist die Ausbeute an Phtalsäureanhydrid in Gewichtsprozent-Basis des eingesetzten O-Xylols ausgedrückt. Die Gaskonzentration (G.C.) bezieht sich auf die Konzentration Luft (l)/O-Xylol (g).

Tafel 1

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	355	375	4.000	20	115,3
nach 3 Monaten	355	375	4.000	20	115,0
nach 6 Monaten	357	375	4.000	20	114,5
nach 12 Monaten	359	375	4.000	20	114,1

Vergleichendes Beispiel 1:

Die Reaktion wurde über 12 Monate aufrechterhalten, wobei der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 und die gleiche Reaktorgröße wie in Beispiel 1, ohne Abschirmplatte, eingesetzt wurden, so daß nur eine einzige Temperaturzone vorhanden war. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse werden in Tafel 2 aufgeführt.

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	370	4.000	20	112,8
nach 3 Monaten	375	4.000	20	112,1
nach 6 Monaten	381	4.000	20	110,4
nach 12 Monaten	390	4.000	20	105,9

Beispiel 2:

Die Reaktion erstreckte sich über 12 Monate. Man setzte den gleichen Katalysator und den gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 ein und erhöhte die Gaskonzentration auf 16 (l) Luft/O-Xylol (g). Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse werden in Tafel 3 gezeigt.

Tafel 3

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	360	380	4.000	16	114,5
nach 3 Monaten	363	380	4.000	16	113,9
nach 6 Monaten	365	383	4.000	16	113,5
nach 12 Monaten	368	389	4.000	16	113,0

Vergleichendes Beispiel 2:

Die Reaktion erstreckte sich über drei Monate, wobei die Gaskonzentration im vergleichenden Beispiel 1 auf 16 (l) Luft/O-Xylol (g) erhöht wurde. Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse gehen aus Tafel 4 hervor.

Tafel 4

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	380	4.000	16	104,1
nach 3 Monaten	407	4.000	16	97,7

Beispiel 3:

Phtalsäureanhydrid wurde nach dem Verfahren des Beispiels 1 und unter Einsatz von zwei Katalysatorarten erzeugt. Die Katalysatoren wurden nach den Beschreibungen von Beispiel 1 des US-Patents 4 046 780 hergestellt. Der Katalysator für die erste Stufe wurde mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,02 : 0,15 : 0,1$ (Gewichtsbasis). Die Porenverteilung des Katalysators wurde durch ein Quecksilber-Porosimeter gemessen. Das Porenvolumen der Porendurchmesser von 0,15 bis 0,45 Mikron belief sich auf 88 % des gesamten Porenvolumens der Poren mit einem Durchmesser unter 10 Mikron; dies wird im weiteren als 88 % Porenvolumen von 0,15 - 0,45 Mikron bezeichnet. Der Katalysator wurde in der ersten Stufe eingesetzt.

Dann wurde ein weiterer Katalysator für die nachfolgende Stufe mit einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung hergestellt:

$V_2O_5 : TiO_2 : Nb_2O_5 : P_2O_5 : K_2O : Na_2O = 2 : 98 : 0,25 : 1,3 : 0,15 : 0,1$ (Gewichtsgrundlage); 87 % des Porenvolumens betrug 0,15 - 0,45 Mikron.

Diese Katalysatoren wurden in die Reaktionsröhren des gleichen Reaktors wie in Beispiel 1 wie folgt eingesetzt: der Katalysator der zweiten Stufe wurde auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone B und der Katalysator der ersten Stufe auf 1,5 m Länge in der Temperaturzone A eingesetzt. Dann lief die Reaktion ab.

Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse gehen aus Tafel 5 hervor.

Tafel 5

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C		Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Phtalsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	360	375	3.500	16,6	117,2
nach 3 Monaten	365	375	3.500	16,6	117,0
nach 6 Monaten	370	375	3.500	16,6	116,9

Beispiel 4:

Maleinsäureanhydrid wurde aus Benzol im gleichen Reaktor wie nach Beispiel 1 erzeugt. Der für diese Oxidation eingesetzte Katalysator wurde nach den Beschreibungen von Beispiel 1 im US-Patent 4 036 780 hergestellt. Der entsprechende Katalysator bestand aus einer katalytisch aktiven Substanz folgender Zusammensetzung: $V_2O_5 : MoO_3 : P_2O_5 : Na_2O = 1 : 0,40 : 0,015 : 0,06$ (Molekularverhältnis).

Dieser Katalysator wurde mit 1.500 cm^3 je Reaktionsröhre aufgegeben, so daß sich eine Katalysatorschicht von 3 m ergab.

Während der ersten Reaktionsphase wurde die Temperatur in Temperaturzone A auf 345°C und in Temperaturzone B auf 370°C gehalten; die Reaktion begann bei einer Gaskonzentration von 22 (l) Luft/Benzol (g) und bei einer Raumschwindigkeit von $2.500 \text{ Stunde}^{-1}$ (NTP). Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt, wobei die Temperaturen in den Zonen A und B gesteuert wurden, so daß sich eine optimale Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ergab. Die Ergebnisse sind in Tafel 6 aufgeführt.

Tafel 6

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, $^\circ\text{C}$		Raumschwindigkeit (Stunde^{-1})	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)
	A	B			
zu Beginn	345	370	2.500	22	94,2
nach 3 Monaten	347	370	2.500	22	92,8
nach 6 Monaten	350	372	2.500	22	93,0
nach 12 Monaten	355	375	2.500	22	92,7

Vergleichendes Beispiel 3:

Die Reaktion wurde mit dem gleichen Katalysator wie in Beispiel 4 und mit einem Reaktor gleicher Größe wie in Beispiel 4 durchgeführt, worin keine Abschirmplatte montiert war, so daß es eine einzige Temperaturzone unter den Reaktionsbedingungen nach Tafel 7 gab. Die Ergebnisse gehen aus Tafel 7 hervor.

Tafel 7

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, °C	Raumgeschwindigkeit (Stunde ⁻¹)	Gaskonzentration (l/g)	Ausbeute an Maleinsäureanhydrid (Gew.-%)
zu Beginn	370	2.500	22	93,2
nach 3 Monaten	378	2.500	22	90,0
nach 6 Monaten	385	2.500	22	85,3
nach 12 Monaten	390	2.500	22	81,7

Beispiel 5:

Acrylsäure wurde durch Oxidation von Propylen im gleichen Reaktor wie für Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Länge eines Reaktionsrohrs 6 m betrug. Als Katalysatoren wurden eingesetzt: ein Katalysator für die erste Stufe zur Erzeugung von Acrolein aus Propylen, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 des US-Patents 3 825 600, außerdem ein Katalysator für die zweite Stufe zur Oxidation des Acrolein in Acrylsäure, hergestellt nach den Beschreibungen in Beispiel 1 von US-Patent 3 833 649. Der Katalysator der ersten Stufe war ein Oxidationskatalysator, der außer Sauerstoff folgendes enthielt: $\text{Co}_4\text{Fe}_1\text{Bi}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1,35}\text{K}_{0,06}$ im Atomverhältnis; der Katalysator der zweiten Stufe war ein auf einem Träger aufgebracht Oxidationskatalysator mit folgender Metallzusammensetzung: $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,6}\text{Cu}_{2,2}\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{2,4}$.

Zunächst wurde der Katalysator der zweiten Stufe mit 1.250 cm³ je Reaktionsröhre in die Temperaturzone B aufgegeben, so daß sich eine Schichthöhe von 2,5 m bildete. Danach wurde 250 cm³ kugelförmiges Alundum auf 5 mm Durchmesser zur Abkühlung des Reaktionsgases dazugefüllt, und zwar so, daß die Oberkante mit der Ebene der Abschirmplatte abschloß. Danach wurde der Katalysator der ersten Stufe darübergefüllt, so daß sich eine Schicht von 2,4 m Länge ergab. Über den Katalysator der ersten Stufe wurde ein Gasgemisch mit einer Reaktionsgaszusammensetzung von 7,0 Vol-% Propylen, 12,6 Vol.-% Sauerstoff, 10,0 Vol.-% Dampf und der Rest in hauptsächlich Stickstoff enthaltendem Träggas geleitet, und

zwar mit einer Raumgeschwindigkeit (S.V.) von $1.350 \text{ Stunde}^{-1}$ (NTP). Die Reaktion wurde eingeleitet und die Temperatur während des Anfangsstadiums der Reaktion in der Temperaturzone A auf 320°C und in der Temperaturzone B auf 255°C gehalten. Die Reaktion wurde über 12 Monate fortgesetzt und die Temperatur in beiden Temperaturzonen, A und B, so gesteuert, daß die optimale Ausbeute an Acrylsäure erzielt wurde. Die Ergebnisse gehen aus Tafel 8 hervor.

Tafel 8

Abgelaufene Zeit	Reaktionstemperatur, $^{\circ} \text{C}$		Raumgeschwindigkeit am ersten Katalysator (Stunde^{-1})	Gaskonzentration (Molekular-%)	Ausbeute an Acrylsäure nach einem Durchgang (Molekular-%)
	A	B			
zu Beginn	320	255	1.350	7	86,5
nach 3 Monaten	320	260	1.350	7	86,9
nach 6 Monaten	320	266	1.350	7	87,5
nach 12 Monaten	320	270	1.350	7	88,0

VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DAMPFPHASENOXIDATION,
MIT ENTSPRECHENDEM REAKTOR

ZUSAMMENFASSUNG DER OFFENLEGUNG

Verfahren zur katalytischen Dampfphasenoxidation, unter Einsatz eines Festbett-Wärmeaustauschreaktors mit Mantel, in dem ein aus zahlreichen Röhren bestehendes Röhrenbündel - mit wenigstens einer Art Oxidationskatalysator gefüllt - in einem Mantel angeordnet ist. Diese Röhren werden durch die Öffnungen geführt, die in wenigstens einer perforierten Abschirmplatte eingelassen sind, durch die das Innere des Mantels in mindestens zwei Aufgabezonen für das Wärmeableitungsmedium dergestalt geteilt ist, daß die einzelnen, durch die perforierte Abschirmplatte geführten Röhren nicht direkt mit der Platte in Berührung kommen, sondern die Außenwandung der Röhre und die Innenkante der Öffnung einen Abstand von 0,2 bis 5 mm zueinander haben. Durch das Verfahren wird den Reaktorröhren Einsatzgas zugeführt, wobei die exotherme, katalytische Dampfphasenoxidation abläuft und die Temperaturen für das Wärmeableitungsmedium in jeder der Zonen so gesteuert wird, daß der Temperaturunterschied zwischen den beiden Zonen zwischen 0 und 100° C gehalten werden kann.

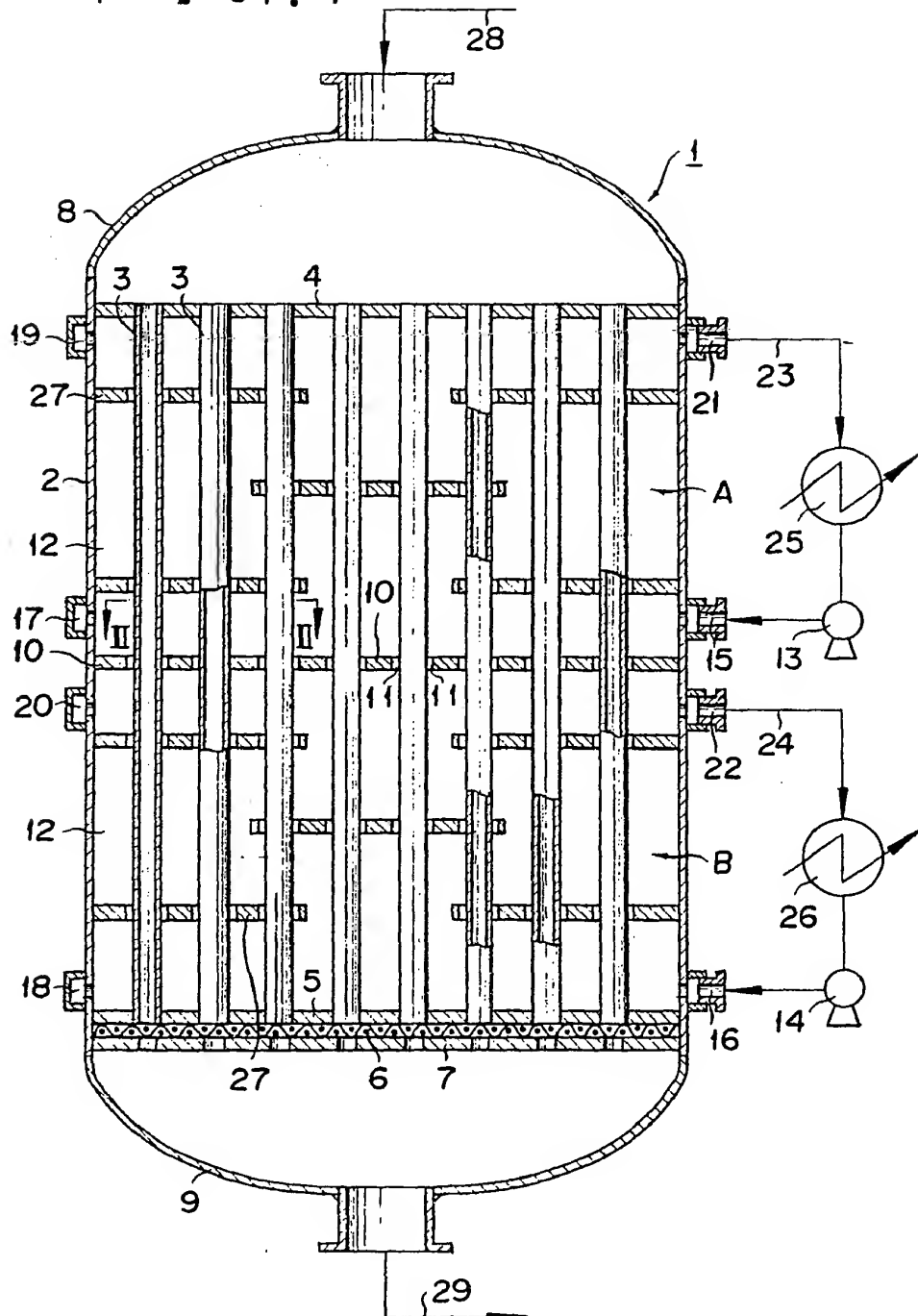
- 23 -
Leerseite

-25-
2830765

Nummer:
Int. Cl.²:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

28 30 765
B 01 J 8/02
13. Juli 1978
31. Januar 1980

FIG. 1



909885/0102

FIG. 2

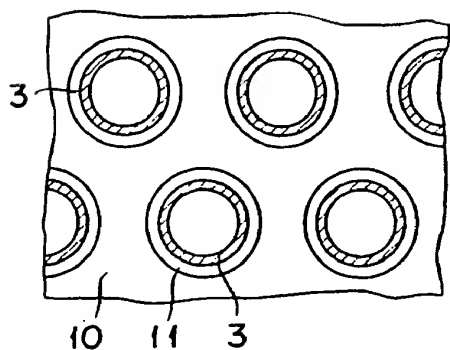


FIG. 3

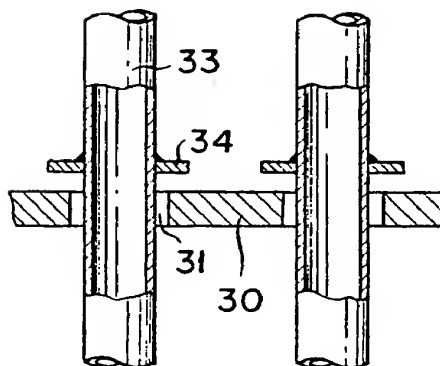


FIG. 4

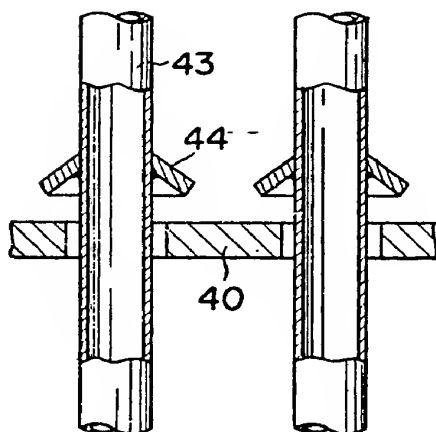


FIG. 5

